

Zn-Al 合金形变的一个反常现象

李燮均 郑兴世 程啟誠

(物理学系)

一、引言

在我们研究加少量铝以提高电池用锌片的质量⁽¹⁾时,发现加少量铝的锌铝合金形变有一个反常现象:硬度与形变度间关系不是一个单调的函数,而是有一个极大值。本文介绍我们在这方面所得的一些初步的结果,同时提出对此现象的一些看法以及验证我们看法的一些实验结果。

二、试样的处理与实验的方法

我们所用的锌为电解纯锌,其成份见表1。铝为技术纯铝主要杂质为铁与硅。作硬度——形变度曲线时,我们先把合金铸成 $6 \times 10 \times 100\text{mm}$ 的锭。然后把它锯成约为

表 1

元 素	zn	pb	cd	cu	其 它
含 量	99.96	0.0368	极微量	0.00216	极微量

$6 \times 10 \times 8\text{mm}$ 的小块。把小块在万能材料试验机上压缩约10%后在 350°C 退火三小时。这时在显微镜下观察到铸锭组织已消除。为了得到不同晶粒度的试样,我们再把退火后的试样压缩不同形变度然后再在 350°C 退火二小时,作硬度——形变度曲线的试样经退火后都是炉冷,从 350°C 冷到 150°C 大约须二小时以后冷却到室温约十小时。

由于一个试样上必须测八组左右硬度值与形变度值,因此每次形变后只测二点硬度,由于压缩后试样各点硬度不同,测硬度时一点取在样品靠近中央处,一点在边上。为了使得硬度值更可靠在我们已得到一些结果后取另处的试样测少一些数值作检验。

三、结果与讨论

(1) 我们测定了不同含铝量时硬度——形变度关系在我们所测的三种成份中都可以看到曲线有一个峰值(图1)。在同一含铝量不同试样中所测得的结果略有不同,但是应

該指出兩點，第一，所有曲綫都有一個峰。第二，同一含鋁量的試樣，峰的位置基本上不改變，雖然不同試樣峰處硬度值略有差別。對於含鋁量為0.75 Wt %的合金峰的位置在形變度為25%左右，對於含鋁為0.45%的也在25%左右，0.25%在百分之三十幾。

當然，我們測量的方法是比較粗糙的，結果只是定性，但是這樣一個总的趨向的存在我們是確信不疑的。

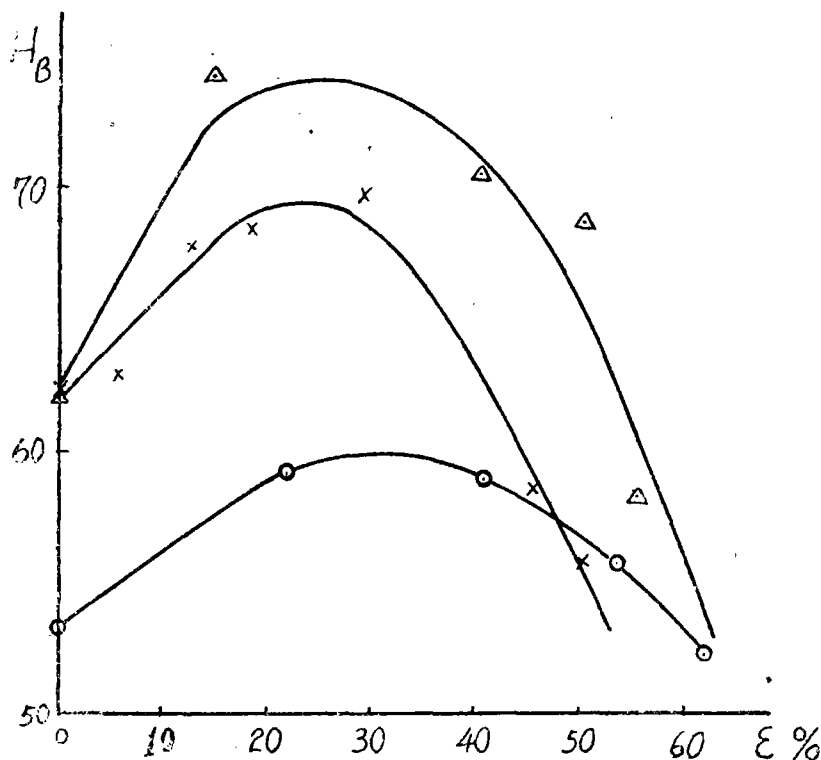


圖1 Zn-Al 合金硬度與形變度間的關係：

△：含 Al 量 0.75 wt %

×：含 Al 量 0.45 wt %

○：含 Al 量 0.25 wt %

(2) 所觀察到的反常現象究竟是什麼原因引起的呢？我們估計有三種可能性，第一種可能性是由于再結晶引起的 H.Borcher 等⁽²⁾ 曾經觀察到在純鋅中硬度與形變度（他們形變方式是軋片）曲綫也有一個峰，這個峰是由于形變度較大時鋅在室溫下已能發生再結晶。但我們對於含這樣量鋁的鋅合金全作過再結晶的研究觀察到⁽¹⁾ 它們在室溫下不會發生再結晶。

第二種可能性是由于我們所測的鋅鋁合金是過飽和的固溶體⁽¹⁾ ДавиДенков 等⁽³⁾ 曾發現形變能促使過飽和固溶體脫溶，Carlsen 等⁽⁴⁾ Al—Cu 單晶的形變中也發現類似的現象。開始我們認為這種可能很大，但是我們接着進行的金相觀察中，我們沒有觀察

到脫落的痕跡，當然也許脫溶出來的相很小，金相觀察鑑別能力不夠，但是我們又想如果折出相大小硬度應該提高，不應該這樣明顯減小。

這樣，我們估計第三種可能性，現象是由于鋁在鋅邊界上內吸附* 引起的，Gay 等⁽⁷⁾ 對壓軋後金屬的結構提出了一個模型，認為軋後晶粒變碎。每一個晶粒中含有很多小晶塊，這些小塊內畸變不大，而在小塊間過渡地帶畸變很大，我們可以把它看到形變後晶粒邊界增加了，КоноБеевский⁽⁸⁾ 曾指出逆擴散效應，我們認為由于逆擴散結果鋁往晶塊間邊界上跑形成物的吸附層。硬度就下降。

Roberts⁽⁶⁾ 在研究含鋁的鋅的腐蝕性能時觀察到即使在含鋁量非常小（小於溶解度）時也能有晶間腐蝕現象。顯然，它是與鋁在鋅邊界上的吸附有關。

(3) 為了進一步證明鋁在鋅中具有內吸附效應我們作了一個實驗。

大家知道，對於純金屬或無內吸附的固溶體，粒越小硬度越高，但是如果固溶體中溶質原子具有內吸附效應，那末，當晶粒越小時晶粒邊界越多被吸附的溶質原子越多，晶粒內部的溶質原子相對的就減少。這樣，有內吸附情況下晶粒越小硬度就會越低。圖 2 是含鋁量為 0.45wt % 的鋅，在 200°C 保溫六小時淬火後其晶粒度與硬度的關係，（曲線由幾個樣品取平均值）可以看到它們正是晶粒越小硬度越低。

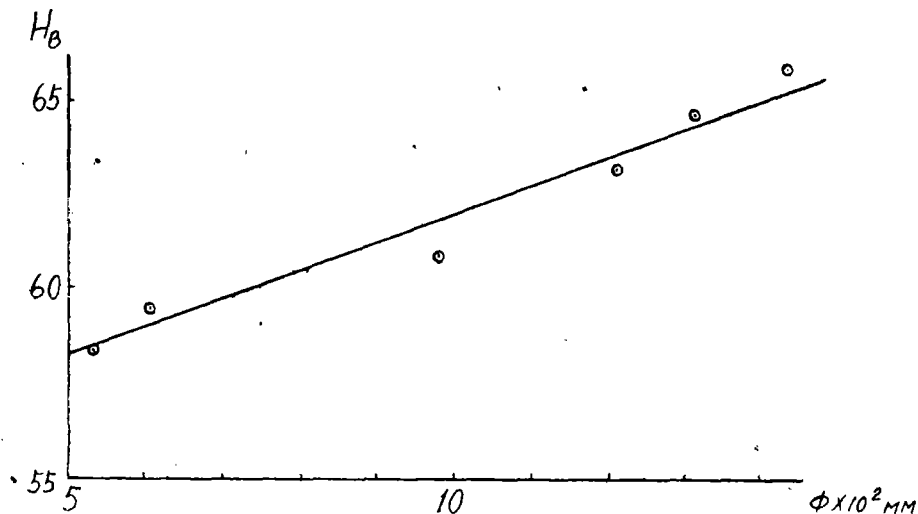


圖 2 Zn-0.45 wt% Al 在 200°C 保溫後淬火，其晶粒度與硬度的關係

Архаров⁽⁹⁾ 估計吸附層的厚度為 100—1000Å，我們假設吸附層的厚度為 1000Å，由圖 2 中的曲線結合文獻(1)中含鋁量與硬度間的關係。我們可以得到不同晶粒度時晶粒內部鋁含量的差別，如果我們假設晶粒都為球狀，這樣我們就可以粗略的估計出吸附層中鋁的含量。我們得到結果約為 11wt%。這個值較相圖中⁽¹⁾ 鋁在鋅中的溶解度

* 關於內吸附請參攷文獻[5]。按 Архаров 等意見內吸附分兩種，正的與負的，正的即為邊界上較晶內部多，負的相反，我們這裡所指的是正的內吸附效應。

还大。但这也不奇怪的, 正如 Архаров⁽⁹⁾ 所指出有些合金平衡态的热力学条件在内吸附情况下要作修改的。他在該文中对他們在 18 XHMA 鋼中鋁在吸附层中濃度作了一些估計, 所得結果为 33% 这个值也較相图中固溶度还大。这里應該指出吸附层的厚度如果估計得大些那末层中濃度还会低些。

四、附录: 关于附层濃度的估計

由图 2 得到当晶粒直徑增加三倍时, 由于晶粒内部含鋁量不同引起的硬度差约为 7 个布氏硬度单位, 从文献(1)中得到这相当于含鋁量差 0.07wt%。

因为晶体內晶粒数目与晶粒大小半徑立方成反比, 因此半徑減少三倍相当于晶粒数目增加 27 倍。这样我們近似的可以說这相差的鋁都跑到細晶粒的边界上。設边界层厚为 $2dr$, 晶粒皆为圓球, 其半徑为 r , 則边界层体积与晶粒内部体积之比为 $3dr/r$ 。設 $3dr$ 为 1000Å, r 我們測得为 0.025mm (即 $25 \times 10^4 \text{Å}$)。則这个比值为 0.6%, 0.07wt% 的鋁溶于佔整个晶体积 0.6% 的吸附层中, 那末层中鋁的濃度为 $\sim 11\text{wt}\%$ 。

参 攷 文 献

- (1) 郑兴世, 程君誠, 李燮均: 見本期中大学报
- (2) H. Borchers & R. Schwarzwald: Z. Metallkunde 50, 315 (1959)
- (3) Н. Н. Давиденков et al: Сборник 70-Летие Акад. А. Ф. ИеФфе 307 (1950)
- (4) K. M. Carlsen & R. W. K. Honeycombe: J. Inst. Met. 84, 449 (1954-55)
- (5) Л. И. Васильев: 物理譯報 3, 732 (1956)
- (6) C. W. Roberts: J. Inst. Met 81, 301 (1952-53)
- (7) P. Gay, P. B. Hirsch & A. Kelly: Act. Cryst. 7, 41 (1954)
- (8) С. Т. Ковобеевский: ЖЭТФ 13, 200 (1943)
- (9) В. И. Архаров: ФММ 8, 861 (1959)
- (10) Hansen: Constitution of Binary alloys 150 (1958)

AN ANOMALOUS PHENOMENA OF DEFORMATION OF Zn-Al ALLOY

Li Shih-Chun Cheng Hsing-Shih Cheng Chi-Cheng

Abstract

The hardness-deformation curve of cold compressed Zn alloy, containing small quantity of Al, shows a maximum. We think that it is perhaps related to the so-called "internal absorption" phenomena. The atoms of Al are absorbed at sub-grain boundaries, which are created by deformation.

For the purpose of examing our assumption, we have measured the hardness of specimens with different size of grains. We observed a correlated phenomena: the hardness increases with the increasing of the grain size.